

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-153700

(43)Date of publication of application : 16.06.1995

(51)Int.Cl.

H01L 21/205
H01L 21/365
H01L 33/00
H01S 3/18

(21)Application number : 05-321100

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 26.11.1993

(72)Inventor : TODA ATSUSHI
ASANO TAKEHARU

(54) ORGANOMETALLIC VAPOR GROWTH METHOD AND PREPARATION OF LIGHT-EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an MOCVD method enabling formation of a compound semiconductor layer containing Mg and an MOCVD method enabling easy formation of a grated structure for the compound semiconductor layer.

CONSTITUTION: An MOCVD method wherein a II-VI compound semiconductor layer is formed by using an organometallic compound of biscyclopentadienyl magnesium series of which a vapor pressure at 330° CK 1.3×10^5 Pa (0.1 torr) to 1.3×10^2 Pa (1.0 torr), or an MOCVD method wherein a four-element mixed crystal series compound semiconductor layer constituted of two kinds of group II elements and two kinds of group VI elements is formed and wherein the flow rate of one of two kinds of material gases containing the group VI elements is changed in a state of the flow rates of two kinds of material gases containing the group II elements being held fixed and thereby the compositional rates of the group II elements in the compound semiconductor layer are changed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-153700

(43)公開日 平成7年(1995)6月16日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/205				
21/365				
33/00		D		
H 0 1 S 3/18				

審査請求 未請求 請求項の数16 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平5-321100

(22)出願日 平成5年(1993)11月26日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 戸田 淳

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 浅野 竹春

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74)代理人 弁理士 山本 孝久

(54)【発明の名称】 有機金属気相成長法及び発光素子作製方法

(57)【要約】

【目的】Mgを含む化合物半導体層を形成し得るMOCVD法、及び化合物半導体層にグレーティッド構造を容易に形成することを可能にするMOCVD法を提供する。

【構成】MOCVD法は、330°Kにおける蒸気圧が 1.3×10^4 Pa (0.1トル)乃至 1.3×10^2 Pa (1.0トル)であるビスシクロペンタジエニルマグネシウム系の有機金属化合物を用いてII-VI族化合物半導体層を形成する。あるいは又、2種類のII族元素及び2種類のVI族元素から成る四元混晶系化合物半導体層を形成するMOCVD法であって、II族元素を含む2種類の原料ガスのガス流量を一定に保持した状態で、VI族元素を含む2種類の原料ガスの内の一方のガス流量を変化させることによって、化合物半導体層中のII族元素の組成割合を変化させる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 330°K における蒸気圧が $1.3 \times 10^1\text{Pa}$ 乃至 $1.3 \times 10^2\text{Pa}$ であるビスシクロペンタジエニルマグネシウム系の有機金属化合物を用いてII-V族化合物半導体層を形成することを特徴とする有機金属気相成長法。

【請求項2】 ビスシクロペンタジエニルマグネシウム系の有機金属化合物は、ビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウムであることを特徴とする請求項1に記載の有機金属気相成長法。

【請求項3】 ビスシクロペンタジエニルマグネシウム系の有機金属化合物は、ビスイソプロピルシクロペンタジエニルマグネシウムであることを特徴とする請求項1に記載の有機金属気相成長法。

【請求項4】 II-V族化合物半導体層の成長温度は、 400°C 乃至 600°C であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の有機金属気相成長法。

【請求項5】 II-V族化合物半導体層を形成するために用いられるII族元素を含む原料ガスに対するVI族元素を含む原料ガスの供給量比が、2乃至50であることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の有機金属気相成長法。

【請求項6】 ビスシクロペンタジエニルマグネシウム系の有機金属化合物を蒸発させるために、該有機金属化合物を融点以上沸点以下に保持することを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の有機金属気相成長法。

【請求項7】 II-V族化合物半導体層は ZnMgSSe から成ることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載の有機金属気相成長法。

【請求項8】 II-V族化合物半導体層には、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SSe}$ と $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{SSe}$ (但し、 $x \neq y$)とのヘテロ界面が形成されていることを特徴とする請求項7に記載の有機金属気相成長法。

【請求項9】 2種類のII族元素及び2種類のVI族元素から成る四元混晶系化合物半導体層を形成する有機金属気相成長法であって、

II族元素を含む2種類の原料ガスのガス流量を一定に保持した状態で、VI族元素を含む2種類の原料ガスの内の一方のガス流量を変化させることによって、化合物半導体層中のII族元素の組成割合を変化させることを特徴とする有機金属気相成長法。

【請求項10】 2種類のII族元素及び2種類のVI族元素から成る四元混晶系化合物半導体層を形成する有機金属気相成長法であって、

VI族元素を含む2種類の原料ガスのガス流量を一定に保持した状態で、II族元素を含む2種類の原料ガスの内の一方のガス流量を変化させることによって、化合物半導体層中のVI族元素の組成割合を変化させることを

2

特徴とする有機金属気相成長法。

【請求項11】 II族元素を含む2種類の原料ガスの内の一方の原料ガスは、 330°K における蒸気圧が $1.3 \times 10^1\text{Pa}$ 乃至 $1.3 \times 10^2\text{Pa}$ であるビスシクロペンタジエニルマグネシウム系の有機金属化合物を含む原料ガスであることを特徴とする請求項9又は請求項10に記載の有機金属気相成長法。

【請求項12】 ビスシクロペンタジエニルマグネシウム系の有機金属化合物は、ビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウムであることを特徴とする請求項11に記載の有機金属気相成長法。

【請求項13】 ビスシクロペンタジエニルマグネシウム系の有機金属化合物は、ビスイソプロピルシクロペンタジエニルマグネシウムであることを特徴とする請求項11に記載の有機金属気相成長法。

【請求項14】 2種類のII族元素は Zn 及び Mg から成り、2種類のVI族元素は S 及び Se から成ることを特徴とする請求項11乃至請求項13のいずれか1項に記載の有機金属気相成長法。

【請求項15】 請求項1乃至請求項14に記載の有機金属気相成長法を用いることを特徴とする発光素子作製方法。

【請求項16】 発光素子を構成する化合物半導体層に、ダブルヘテロ構造、グレーティッド構造、若しくはSC H構造を形成することを特徴とする請求項15に記載の発光素子作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、II-V族化合物半導体層を形成するための有機金属気相成長法(MOCVD法)、及びかかるMOCVD法を用いた半導体レーザやLED等の発光素子の作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 次世代の短波長半導体レーザ用の結晶材料として、II-V族化合物半導体、特に基本的な材料と見なされている ZnMgSSe 化合物半導体の研究が進められている。 ZnMgSSe 化合物半導体は、大きなエネルギーバンドギャップを有しそして ZnSSe よりも小さな屈折率を有しているので、例えば、青色半導体レーザのクラッド層を構成する材料として適している。

【0003】 II-V族化合物半導体層は、現状では、 GaAs から成る基板上に分子線エピタキシー法MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法にてII-V族化合物半導体層を形成することによって作製されている。MBE法においては、各種原料を分子線源 (例えば、クヌードセンセル) に収納し、分子線源を加熱することによって得られた分子線を基板に照射することで、基板表面に化合物半導体層を形成する。

【0004】 ところが、 ZnMgSSe 化合物半導体層

を形成するための原料の一種であるSをMBE法において蒸発させる場合、SやSeを収納した分子線源の加熱温度は約200°C以下と低く、分子線源の温度制御が不安定になり易い。そのため、基板表面に形成された化合物半導体層の組成制御が困難となる。特に、半導体レーザを作製する場合、化合物半導体層の組成が変動すると、半導体レーザの発光特性にばらつきが生じたり、設計通りに発光しなくなる。

【0005】化合物半導体層を形成する別の技術にMOCVD法がある。MOCVD法においては、化合物半導体層の組成をガス流量にて制御する。従って、化合物半導体層の組成制御を正確に行うことができる。また、MBE法では形成が極めて困難なグレーティッド構造を有する化合物半導体層を、化合物半導体層の組成のガス流量による制御によって、容易に形成することができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のMOCVD法にて使用されているMg系有機金属材料は、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム[Mg(C₅H₅)₂、略称(Cp)₂Mg]である。この(Cp)₂Mgは、図8に示すように、蒸気圧が低い。通常の恒温槽内で使用できる温度範囲である370°K以下においては、(Cp)₂Mgの蒸気圧は1×10⁻³トル(0.133Pa)以下である。従って、(Cp)₂Mgは、ドーパントとして使用するには十分であるが、結晶母材を成長させるには不適切である。一方、ジメチルジンク(DMZn)やジメチルセレン(DMSe)は、数十〜数百トルの蒸気圧を有し、容易にMOCVD法における結晶母材の原料ガスとして使用することができる。

【0007】ZnSeから成る化合物半導体層をMOCVD法にて形成する技術は公知であるが、以上の理由から、現在までのところ、ZnMgSSeから成る化合物半導体層をMOCVD法で基板上に結晶成長させる技術は知られていない。

【0008】従って、本発明の第1の目的は、Mgを含む化合物半導体層を形成し得るMOCVD法を提供することにある。また、本発明の第2の目的は、化合物半導体層にグレーティッド構造を容易に形成することを可能にするMOCVD法を提供することにある。更に、本発明の目的は、半導体レーザやLED等の発光素子の新規の作製方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の第1の目的を達成するための本発明の第1の態様に係るMOCVD法は、330°Kにおける蒸気圧が1.3×10Pa(0.1トル)乃至1.3×10²Pa(1.0トル)であるビスシクロペンタジエニルマグネシウム系の有機金属化合物を用いてII-VI族化合物半導体層を形成することを特徴とする。

【0010】本発明の第1の態様に係るMOCVD法に

においては、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム系の有機金属化合物は、ビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウム[Mg(CH₃C₅H₄)₂]あるいはビスイソプロピルシクロペンタジエニルマグネシウム[Mg(i-C₃H₇C₅H₄)₂]とすることができる。

【0011】また、II-VI族化合物半導体層の成長温度は、400乃至600°Cであることが望ましい。更には、II-VI族化合物半導体層を形成するために用いられるII族元素を含む原料ガスに対するVI族元素を含む原料ガスの供給量比が、2乃至50であることが望ましい。また、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム系の有機金属化合物を蒸発させるために、有機金属化合物を融点以上沸点以下に保持することが好ましい。

【0012】本発明の第1の態様に係るMOCVD法においては、II-VI族化合物半導体層はZnMgSSeから構成することができる。II-VI族化合物半導体層には、Zn_{1-x}Mg_xSSeとZn_{1-x}Mg_xSSe(但し、X≠Y)とのヘテロ界面を形成することができる。

【0013】上記の目的を達成するための本発明の第2の態様に係るMOCVD法は、2種類のII族元素及び2種類のVI族元素から成る四元混晶系化合物半導体層を形成するMOCVD法であって、II族元素を含む2種類の原料ガスのガス流量を一定に保持した状態で、VI族元素を含む2種類の原料ガスの内の一方のガス流量を変化させることによって、化合物半導体層中のII族元素の組成割合を変化させることを特徴とする。あるいは又、2種類のII族元素及び2種類のVI族元素から成る四元混晶系化合物半導体層を形成するMOCVD法であって、VI族元素を含む2種類の原料ガスのガス流量を一定に保持した状態で、II族元素を含む2種類の原料ガスの内の一方のガス流量を変化させることによって、化合物半導体層中のVI族元素の組成割合を変化させることを特徴とする。

【0014】本発明の第2の態様に係るMOCVD法においては、II族元素を含む2種類の原料ガスの内の一方の原料ガスは、330°Kにおける蒸気圧が1.3×10Pa乃至1.3×10²Paであるビスシクロペンタジエニルマグネシウム系の有機金属化合物を含む原料ガスとすることができる。この場合、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム系の有機金属化合物は、ビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウムあるいはビスイソプロピルシクロペンタジエニルマグネシウムである。2種類のII族元素はZn及びMgから成り、2種類のVI族元素はS及びSeから成ることが好ましい。

【0015】本発明の発光素子の作製方法は、以上に述べたMOCVD法を用いることを特徴とする。発光素子を構成する化合物半導体層に、ダブルヘテロ構造、グレーティッド構造、若しくはSCH構造を形成することができる。

【0016】

【作用】本発明のMOCVD法においては、330°Kにおける蒸気圧が 1.3×10^2 Pa乃至 1.3×10^3 Paであるビスシクロペンタジエニルマグネシウム系の有機金属化合物を用いる。このような蒸気圧が高い有機金属化合物を用いることによって、MOCVD法にてMgを含む化合物半導体層を結晶成長させることができる。また、4つの原料ガスの内、1つの原料ガスの供給量を制御することによって、四元混晶系化合物半導体層の組成を容易に制御することができるので、組成制御性に優れる。

【0017】

【実施例】以下、図面を参照して、実施例に基づき本発明を説明する。

【0018】（実施例1）実施例1は、本発明の第1の態様にかかるMOCVD法に関する。実施例1では、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム系の有機金属化合物として、ビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウム $[\text{Mg}(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2]$ [以下、 $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$ と略する場合もある]を用いる。また、II-VI族化合物半導体層は、 ZnMgSSe から成る。実施例1においては、 $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$ ガスの供給量を変えたときの ZnMgSSe 中のMg成分の変化を調べた。

【0019】II-VI族化合物半導体層の成長温度を480°C一定とし、 H_2 キャリアガスを1.3リットル/分一定とした。更に、ジメチルジンク(DMZn)、ジメチルセレン(DMSe)及びジエチルサルフェイド(DES)の各原料ガス供給量を、以下の一定の値とした。

DMZn : 1.1×10^{-5} モル/分

DMSe : 3.3×10^{-5} モル/分

DES : 8.8×10^{-5} モル/分

【0020】一方、 $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$ ガスの供給量を、 1.6×10^{-7} モル/分まで種々変化させて、(100)GaAs基板上に、常圧MOCVD法にて $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SSe}$ から成る化合物半導体層を結晶成長させて、数種の試料を作製した。尚、化合物半導体層の結晶成長に先立ち、水素ガス雰囲気中で、600°C×10分のサーマルエッチを基板に施した。

【0021】かかる各種試料のMg組成割合 $[X/(1-X)]$ と $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$ ガスの供給量との関係を図1の直線「A」にて示す。Mg組成割合 $[X/(1-X)]$ は、電子ブループライクアナリシス法(EPMA法)から求めた。また、かかる各種試料のバンドギャップ E_g と $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$ ガスの供給量との関係を図1の直線「B」にて示す。バンドギャップ E_g は、77°Kフォトルミネッセンス測定から求めた。

【0022】図1から明らかなように、 $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$ ガスの供給量が増加するに従い、Mg組成割合 $[X/(1-X)]$ は直線的に増加している。また、(Me 50

Cp) $_2\text{Mg}$ ガスの供給量が増加するに従い、バンドギャップ E_g も直線的に増加している。この結果から、Mgが制御性良く化合物半導体結晶中に取り込まれ、四元混晶系化合物半導体層が形成されていることが判る。また、再現性も良好であり、組成変動は3%以内に納まることが判った。

【0023】更に、77°Kにて測定した典型的なフォトルミネッセンススペクトルを図2に示す。図2からも明らかなように、バンド端発光以外に主な発光が認められないことが判る。特に、長波長側の深いレベルからの発光が認められないことから、化合物半導体層は良好な結晶性を有していることが判る。

【0024】また、図3にX線ロックアップカーブの結果を示すが、半値幅として100秒程度の値が得られた。この半値幅の小さいことから、化合物半導体層は良好な結晶性を有していることが判る。更に、化合物半導体層の表面を顕微鏡観察したが、表面のモフォロジーは良好であった。

【0025】これらの結果から、本発明のMOCVD法にて形成した ZnMgSSe から成る化合物半導体層中の結晶欠陥は少なく、半導体レーザ等の発光素子の作製に最適であることが判明した。

【0026】尚、試験の結果、II-VI族化合物半導体層の成長温度が400°C未満では、原料ガスが熱分解せず、基板上で結晶成長しない。また、化合物半導体層の表面を顕微鏡観察したところ、成長温度が600°Cを越えると、化合物半導体層の表面のモフォロジーが低下することが判った。

【0027】また、試験の結果、II-VI族化合物半導体層を形成するために用いられるII族元素を含む原料ガスに対するVI族元素を含む原料ガスの供給量比は、2乃至50の範囲にあることが望ましいことが判った。この供給量比がこの範囲から逸脱すると、77°Kにて測定したフォトルミネッセンススペクトルに長波長側の深いレベルからの発光が認められ、化合物半導体層の結晶性が不良であった。また、化合物半導体層の表面を顕微鏡観察した結果によれば、表面のモフォロジーは不良であった。

【0028】（実施例2）実施例2は、本発明の第2の態様にかかるMOCVD法に関する。実施例2では、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム系の有機金属化合物として、 $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$ を用いる。また、II-VI族化合物半導体層は、 ZnMgSSe から成る。実施例2においては、DMSeの供給量を変えて、 ZnMgSSe 中のZn/Mgの組成変化を調べた。

【0029】II-VI族化合物半導体層の成長温度を480°C一定とし、 H_2 キャリアガスを1.3リットル/分一定とした。更に、DMZn、 $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$ 及びDESの各原料ガス供給量を、以下の一定の値とした。

DMZn : 1.1×10^{-5} モル/分
 (MeCp)₂Mg : 1.2×10^{-7} モル/分
 DES : 8.8×10^{-5} モル/分

【0030】一方、DMSeガスの供給量を 1.6×10^{-5} モル/分～ 3.3×10^{-5} モル/分まで種々変化させて、(100)GaAs基板上に常圧MOCVD法にてZn_{1-x}Mg_xSSeから成る化合物半導体層を結晶成長させて、数種の試料を作製した。尚、化合物半導体層の結晶成長に先立ち、水素ガス雰囲気中で、600°C×10分のサーマルエッチを基板に施した。

【0031】かかる各種試料のMg組成[X]とDES/DMSeの供給量割合との関係を図4に示す。Mg組成[X]は、電子プローブマイクロアナリシス法(EPMA法)から求めた。図4から明らかなように、DES/DMSeの供給量割合が増加するに従い、Mg組成[X]は直線的に増加している。この結果から、DES/DMSeの供給量割合を制御することによって、Mg組成を制御できる。それ故、例えば、グレーティッド構造を有する化合物半導体層を容易に形成することが可能*

原料ガス	: DMZn	1.1×10^{-5} モル/分
	(MeCp) ₂ Mg	1.7×10^{-7} モル/分
	DES	8.8×10^{-5} モル/分
	DMSe	3.3×10^{-5} モル/分
ドーパント	: C ₂ H ₅ I	1.0×10^{-6} モル/分
キャリアガス	: H ₂	1.3リットル/分
結晶成長温度	: 480°C	

尚、II族元素を含む原料ガス[DMZn+(MeCp)₂Mg]に対するVI族元素を含む原料ガス[DES+DMSe]の供給量比(VI/II比)は、11である。

【0034】尚、以下の各工程において、(MeCp)₂Mgを蒸発させるために、MOCVD装置における(MeCp)₂Mgを納めた恒温槽の温度を、(MeCp)₂Mgの融点(30°C)以上沸点(56°C)以※

原料ガス	: DMZn	1.1×10^{-5} モル/分
	(MeCp) ₂ Mg	3.0×10^{-8} モル/分
	DES	8.8×10^{-5} モル/分
	DMSe	3.3×10^{-5} モル/分
キャリアガス	: H ₂	1.3リットル/分
結晶成長温度	: 480°C	

尚、II族元素を含む原料ガス[DMZn+(MeCp)₂Mg]に対するVI族元素を含む原料ガス[DES+DMSe]の供給量比は、11である。

【0036】[工程-320]その後、活性層12上

原料ガス	: DMZn	1.1×10^{-5} モル/分
	(MeCp) ₂ Mg	1.7×10^{-7} モル/分
	DES	8.8×10^{-5} モル/分
	DMSe	3.3×10^{-5} モル/分
ドーパント	: t-BNH ₂	1.0×10^{-3} モル/分
キャリアガス	: H ₂	1.3リットル/分

*である。

【0032】(実施例3) 実施例3は、本発明の第1の態様にかかるMOCVD法、及びかかるMOCVD法を用いた半導体レーザから成る発光素子の作製方法に関する。ビスシクロペンタジエニルマグネシウム系の有機金属化合物として(MeCp)₂Mgを用いた。半導体レーザのクラッド層を構成するII-VI族化合物半導体層はZnMgSSeから成る。また、発光素子を構成する化合物半導体層には、ダブルヘテロ構造を形成する。

10 以下、実施例3のMOCVD法及び半導体レーザの作製方法を説明する。

【0033】[工程-300] 先ず、MOCVD装置内に配置したn型(100)GaAs基板10の表面に、水素ガス雰囲気中で600°C×10分のサーマルエッチを施し、GaAs基板10の表面を清浄化した。次に、GaAs基板10上に、厚さ1.5μmのn-Zn_{0.9}Mg_{0.1}SSeから成る第1クラッド層11をMOCVD法にて形成した。形成条件を以下に例示する。

※下(例えば45°C)に保持した。この恒温槽内の液状の(MeCp)₂Mgを水素ガスでバブリングして、水素ガスをキャリアガスとして(MeCp)₂Mgガスを30 MOCVD装置に搬送・供給する。

【0035】[工程-310] 次に、第1クラッド層11上に、厚さ0.07μmのZn_{0.98}Mg_{0.02}SSeから成る活性層12をMOCVD法にて形成した。形成条件を以下に例示する。

	原料ガス	: DMZn	1.1×10^{-5} モル/分
		(MeCp) ₂ Mg	3.0×10^{-8} モル/分
		DES	8.8×10^{-5} モル/分
		DMSe	3.3×10^{-5} モル/分
	キャリアガス	: H ₂	1.3リットル/分

に、厚さ1.5μmのp-Zn_{0.90}Mg_{0.10}SSeから成る第2クラッド層13をMOCVD法にて形成した。形成条件を以下に例示する。

結晶成長温度: 480°C

尚、II族元素を含む原料ガス[DMZn+(MeCp)₂Mg]に対するVI族元素を含む原料ガス[DES+DMSe]の供給量比は、11である。

【0037】こうして、第1クラッド層11と活性層12の間、及び活性層12と第2クラッド層13の間には、Zn_{1-x}Mg_xSSeとZn_{1-y}Mg_ySSe(但し、*

原料ガス	: DMZn	1. 1×10 ⁻⁵ モル/分
	DMSe	6. 6×10 ⁻⁵ モル/分
ドーパント	: t-BNH ₂	1. 0×10 ⁻³ モル/分
キャリアガス	: H ₂	1. 3リットル/分

結晶成長温度: 480°C

【0039】[工程-340] 次いで、GaAs基板10の底面にAuGe/Ni/Auから成るn型電極15を形成し、キャップ層14上にPd/Pt/Auから成るp型電極16を形成し、400°C×1分のアニール処理を行うことによって電極を完成させる。こうして、図5に模式的な一部断面図を示すように、ダブルヘテロ構造を有する半導体レーザから成る発光素子が作製される。

【0040】実施例3においては、活性層12をZnMgSSe系化合物半導体層から構成したが、代わりに、例えばZnCdSe、ZnSe、ZnSSe等の化合物半導体から構成することもできる。

【0041】(実施例4) 実施例4は、本発明の第1の態様にかかるMOCVD法、及びかかるMOCVD法を用いた半導体レーザから成る発光素子の作製方法に関する。ビスシクロペンタジエニルマグネシウム系の有機金属化合物として(MeCp)₂Mgを用いた。半導体レ※

原料ガス	: DMZn	1. 1×10 ⁻⁵ モル/分
	(MeCp) ₂ Mg	3. 0×10 ⁻⁸ モル/分
	DES	8. 8×10 ⁻⁵ モル/分
	DMSe	3. 3×10 ⁻⁵ モル/分
ドーパント	: C ₂ H ₅ I	1. 0×10 ⁻⁶ モル/分
キャリアガス	: H ₂	1. 3リットル/分

結晶成長温度: 480°C

尚、II族元素を含む原料ガス[DMZn+(MeCp)₂Mg]に対するVI族元素を含む原料ガス[DES+DMSe]の供給量比は、11である。

【0044】[工程-420] 次に、第1光ガイド層20上に、厚さ0.01μmのZnCdSeから成る活性層12をMOCVD法にて形成した。形成条件を以下に例示する。

原料ガス : DMCd 1. 0×10⁻⁵モル/分

原料ガス	: DMZn	1. 1×10 ⁻⁵ モル/分
	(MeCp) ₂ Mg	3. 0×10 ⁻⁸ モル/分
	DES	8. 8×10 ⁻⁵ モル/分
	DMSe	3. 3×10 ⁻⁵ モル/分
ドーパント	: t-BNH ₂	1. 0×10 ⁻³ モル/分
キャリアガス	: H ₂	1. 3リットル/分

*X=0.10、Y=0.02)とのヘテロ界面が形成される。

【0038】[工程-330] その後、第2クラッド層13上に、厚さ0.5μmのp-ZnSeから成るキャップ層14をMOCVD法にて形成した。形成条件を以下に例示する。

原料ガス	: DMZn	1. 1×10 ⁻⁵ モル/分
	DMSe	6. 6×10 ⁻⁵ モル/分
ドーパント	: t-BNH ₂	1. 0×10 ⁻³ モル/分
キャリアガス	: H ₂	1. 3リットル/分

※一ザのクラッド層を構成するII-VI族化合物半導体層はZnMgSSeから成る。また、発光素子を構成する化合物半導体層には、SCH構造を形成する。以下、実施例4のMOCVD法及び半導体レーザの作製方法を説明する。

【0042】[工程-400] 先ず、MOCVD装置内に配置したn型(100)GaAs基板10の表面に、水素ガス雰囲気中で600°C×10分のサーマルエッチを施し、GaAs基板10の表面を清浄化した。次に、GaAs基板10上に、厚さ1.5μmのn-Zn_{0.90}Mg_{0.10}SSeから成る第1クラッド層11を、実施例3の[工程-300]と同様の条件のMOCVD法にて形成した。

【0043】[工程-410] 次に、第1クラッド層11上に、厚さ0.1μmのn-Zn_{0.98}Mg_{0.02}SSeから成る第1光ガイド層20をMOCVD法にて形成した。形成条件を以下に例示する。

原料ガス	: DMZn	1. 1×10 ⁻⁵ モル/分
	(MeCp) ₂ Mg	3. 0×10 ⁻⁸ モル/分
	DES	8. 8×10 ⁻⁵ モル/分
	DMSe	3. 3×10 ⁻⁵ モル/分
ドーパント	: C ₂ H ₅ I	1. 0×10 ⁻⁶ モル/分
キャリアガス	: H ₂	1. 3リットル/分

DMZn 1. 1×10⁻⁵モル/分

DMSe 1. 2×10⁻⁴モル/分

キャリアガス: H₂ 1. 3リットル/分

結晶成長温度: 480°C

【0045】[工程-430] その後、活性層12上に、厚さ0.1μmのp-Zn_{0.98}Mg_{0.02}SSeから成る第2光ガイド層21をMOCVD法にて形成した。形成条件を以下に例示する。

原料ガス	: DMZn	1. 1×10 ⁻⁵ モル/分
	(MeCp) ₂ Mg	3. 0×10 ⁻⁸ モル/分
	DES	8. 8×10 ⁻⁵ モル/分
	DMSe	3. 3×10 ⁻⁵ モル/分
ドーパント	: t-BNH ₂	1. 0×10 ⁻³ モル/分
キャリアガス	: H ₂	1. 3リットル/分

結晶成長温度: 480°C

尚、II族元素を含む原料ガス [DMZn + (MeCp)₂Mg] に対するVI族元素を含む原料ガス [DES + DMSe] の供給量比は、1:1である。

【0046】 [工程-440] 次いで、第2光ガイド層21上に、厚さ1.5μmのp-Zn_{0.99}Mg_{0.01}SSeから成る第2クラッド層13を実施例3の [工程-320] と同様の条件のMOCVD法にて形成した。

【0047】 こうして、第1クラッド層11と第1光ガイド層20の間、及び第2光ガイド層21と第2クラッド層13の間には、Zn_{1-X}Mg_YSSeとZn_{1-Y}Mg_XSSe (但し、X=0.10、Y=0.02) とのヘテロ界面が形成される。

【0048】 [工程-450] その後、第2クラッド層13上に、厚さ0.5μmのp-ZnSeから成るキャップ層14を、実施例3の [工程-330] と同様の条件のMOCVD法にて形成した。

【0049】 [工程-460] 次いで、実施例3の [工程-340] と同様の方法でGaAs基板10の底面にn型電極15を形成し、キャップ層14上にp型電極16を形成する。こうして、図6に模式的な一部断面図を示すように、SCH構造を有する半導体レーザから成る発光素子が作製される。

【0050】 実施例4においては、活性層12をZnCdSe系化合物半導体層から構成したが、代わりに、例えばZnSeTe等の化合物半導体から構成することもできる。また、第1クラッド層20、第2クラッド層21をZnMgSSe系化合物半導体層から構成したが、代わりに、例えばZnSe、ZnSSe等の化合物半導*

原料ガス	:	DMZn	1. 1×10 ⁻⁵ モル/分
		(MeCp) ₂ Mg	3. 0×10 ⁻⁸ モル/分
		DES	8. 8×10 ⁻⁵ モル/分
		DMSe	3. 3×10 ⁻⁵ ~7. 0×10 ⁻⁵

モル/分

ドーパント	:	C ₂ H ₅ I	1. 0×10 ⁻⁶ モル/分
キャリアガス	:	H ₂	1. 3リットル/分

結晶成長温度: 480°C

尚、DMSeは、上記のように、8分間に3.3×10⁻⁵モル/分から7.0×10⁻⁵モル/分まで供給量を連続的に変化させた。これによって、Zn_{0.98}Mg_{0.02}SSeからZn_{0.99}Mg_{0.01}SSeへと組成が連続的に変化して成る第1光ガイド層30が形成された。尚、DMSeの供給量を段階的に変化させてもよい。これによって、Zn及びMgの組成割合が段階的に変化して成る第1光ガイド層30を形成することができる。また、DMSeの供給量を変化させる代わりに、DESの供給量を

原料ガス	:	DMZn	1. 1×10 ⁻⁶ モル/分
		(MeCp) ₂ Mg	3. 0×10 ⁻⁸ モル/分
		DES	8. 8×10 ⁻⁵ モル/分
		DMSe	7. 0×10 ⁻⁵ ~3. 3×10 ⁻⁵

*体から構成することもできる。

【0051】 (実施例5) 実施例5は、本発明の第1及び第2の態様にかかるMOCVD法、並びにかかるMOCVD法を用いた半導体レーザから成る発光素子の作製方法に関する。ビスシクロペンタジエニルマグネシウム系の有機金属化合物として (MeCp)₂Mgを用いた。半導体レーザのクラッド層を構成するII-VI族化合物半導体層はZnMgSSeから成る。また、発光素子における光ガイド層を構成する化合物半導体層には、グレーティッド構造を形成する。第1及び第2クラッド層を本発明の第1の態様にかかるMOCVD法にて形成し、グレーティッド構造を有する第1及び第2光ガイド層を本発明の第2の態様にかかるMOCVD法にて形成する。以下、実施例5のMOCVD法及び半導体レーザの作製方法を説明する。

【0052】 [工程-500] 先ず、MOCVD装置内に配置したn型(100)GaAs基板10の表面に、水素ガス雰囲気中で600°C×10分のサーマルエッチを施し、GaAs基板10の表面を清浄化した。次に、GaAs基板10上に、厚さ1.5μmのn-Zn_{0.99}Mg_{0.01}SSeから成る第1クラッド層11を、実施例3の [工程-300] と同様の条件のMOCVD法にて形成した。

【0053】 [工程-510] 次に、第1クラッド層11上に、厚さ0.1μmの第1光ガイド層30を本発明の第2の態様に係るMOCVD法にて形成した。形成条件を以下に例示する。

連続的若しくは段階的に変化させてもよい。

【0054】 [工程-520] 次に、第1光ガイド層30上に、厚さ0.01μmのZnCdSeから成る活性層12を、実施例4の [工程-420] と同様の条件のMOCVD法にて形成した。

【0055】 [工程-530] その後、活性層12上に、厚さ0.1μmの第2光ガイド層31を本発明の第2の態様に係るMOCVD法にて形成した。形成条件を以下に例示する。

ドーパント : $t\text{-BNH}_2$ キャリアガス : H_2 結晶成長温度 : 480°C

尚、DMSeは、上記のように、8分間に 7.0×10^{-5} モル/分から 3.3×10^{-5} モル/分まで供給量を連続的に変化させた。これによって、 $\text{Zn}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{SSe}$ から $\text{Zn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SSe}$ へと組成が連続的に変化して成る第2光ガイド層31が形成された。尚、DMSeの供給量を段階的に変化させてもよい。これによって、Zn及びMgの組成割合が段階的に変化して成る第2光ガイド層31を形成することができる。また、DMSeの供給量を変化させる代わりに、DESの供給量を連続的若しくは段階的に変化させてもよい。

【0056】 [工程-540] 次いで、第2光ガイド層31上に、厚さ $1.5\mu\text{m}$ の $p\text{-Zn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{SSe}$ から成る第2クラッド層13を、実施例3の [工程-320] と同様の条件のMOCVD法にて形成した。

【0057】 こうして、第1光ガイド層30及び第2光ガイド層31には、 $\text{Zn}_{1-X}\text{Mg}_Y\text{SSe}$ から $\text{Zn}_{1-X}\text{Mg}_Y\text{SSe}$ (但し、 $X=0.10$ 、 $Y=0.02$) へと変化する (あるいはその逆に変化する) ヘテロ界面 (グレーティッド構造) が形成される。

【0058】 [工程-550] その後、第2クラッド層13上に、厚さ $0.5\mu\text{m}$ の $p\text{-ZnSe}$ から成るキャップ層14を、実施例3の [工程-330] と同様の条件のMOCVD法にて形成した。

【0059】 [工程-560] 次いで、GaAs基板10の底面にAuGe/Ni/Auから成るn型電極15を形成し、キャップ層14上にPd/Pt/Auから成るp型電極16を形成し、 $400^\circ\text{C} \times 1$ 分のアニール処理を行うことによって電極を完成させる。こうして、図7に模式的な一部断面図を示すように、グレーティッド構造を有するGRIN-SCH構造を有する半導体レーザから成る発光素子が作製される。

【0060】 実施例5においては、活性層12をZnCdSe系化合物半導体層から構成したが、代わりに、例えばZnSeTe等の化合物半導体から構成することもできる。

【0061】 実施例5においては、また、グレーティッド構造を有する第1クラッド層30、第2クラッド層31を、本発明の第2の態様に係るMOCVD法にて形成したが、代わりに本発明の第1の態様に係るMOCVD法にて形成することもできる。この場合には、原料ガス供給量を連続的にあるいは段階的に変化させればよい。第1クラッド層30、第2クラッド層31を、本発明のMOCVD法に基づかず、例えばZnSe、ZnSSe等の化合物半導体から構成することもできる。

【0062】 以上、好ましい実施例に基づき本発明を説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されるもので

1. 0×10^{-3} モル/分

1. 3リットル/分

はない。各実施例にて説明した条件や組成は例示であり、適宜変更することができる。ビスシクロペンタジエニルマグネシウム系の有機金属化合物として、ビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウムを用いたが、その代わりに、ビスイソプロピルシクロペンタジエニルマグネシウムを用いて同様の条件で化合物半導体層を形成することができる。

【0063】 実施例においては、Mg含有混晶系化合物半導体層としてZnMgSSe系化合物半導体層を例にとり説明したが、その他、ZnMgTe等のMg含有混晶系化合物半導体層の結晶成長に対して本発明を適用することができる。

【0064】 n型ドーパントとして $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ を使用した、その代わりに CH_3I 、 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$ 、 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$ を使用することができる。また、p型ドーパントとして $t\text{-BNH}_2$ ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$) を使用したが、その代わりに NH_3 、 CH_3N_3 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ を使用することができる。また、 $n\text{-GaAs}$ 基板の代わりに $p\text{-GaAs}$ 基板を用いることもできる。この場合、各化合物半導体層のn型、p型を実施例にて説明した状態と逆にすればよい。

【0065】 実施例3～実施例5においては、発光素子として半導体レーザを例にとり説明したが、本発明の発光素子にはLEDも包含される。例えば実施例3と基本的には同様の構造を有するLEDを本発明のMOCVD法にて作製することができる。更には、RGB (光の三原色) を発光するLEDや半導体レーザをモノリシックに組み立て、電子銃から射出された電子ビームをこれらのLEDや半導体レーザに衝突させて、これらのLEDや半導体レーザからRGBを発光させる形式の発光素子も本発明の発光素子に包含され、かかる発光素子を本発明のMOCVD法にて作製することもできる。

【0066】 実施例5においては、専ら、DMSe若しくはDESの供給量を連続的あるいは段階的に変化させることによってZn/Mgの組成を連続的あるいは段階的に変化させる態様を説明したが、その代わりにDMZn若しくは $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$ の供給量を連続的あるいは段階的に変化させて、S/Se組成割合を連続的あるいは段階的に変化させることもできる。また、多重量子井戸構造、変形多重量子井戸構造を有する化合物半導体層の形成に、本発明のMOCVD法を適用することもできる。

【0067】

【発明の効果】 本発明により、正確に組成が制御されたMgが含まれる化合物半導体層をMOCVD法にて形成することができる。また、併せて、原料ガスの内の一種

類の原料ガス供給量を制御することによって、四元混晶系化合物半導体層の組成を容易に制御することができ、化合物半導体層にグレーティッド構造を容易に形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$ ガスの供給量と、Mg組成割合 $[X/(1-X)]$ 並びにバンドギャップ E_g との関係を示す図である。

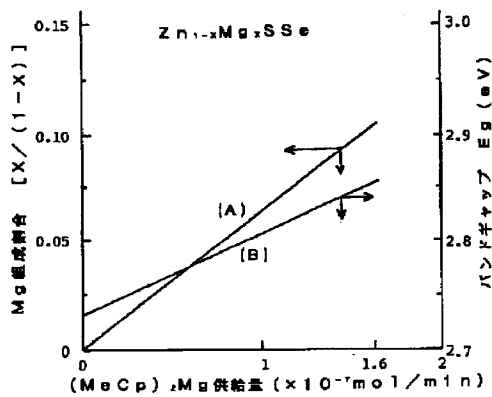
【図2】 実施例1にて得られた試料の 77°K にて測定した典型的なフォトルミネッセンススペクトルを示す図である。

【図3】 X線ロックンカーブの結果を示す図である。

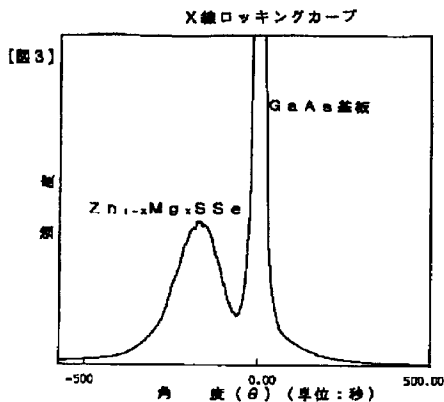
【図4】 Mg組成 $[X]$ とDES/DMSの供給量割合との関係を示す図である。

【図5】 実施例3の半導体レーザの模式的な一部断面図

【図1】



【図3】



である。

【図6】 実施例4の半導体レーザの模式的な一部断面図である。

【図7】 実施例5の半導体レーザの模式的な一部断面図である。

【図8】 ビスシクロペンタジエニルマグネシウム系の有機金属化合物の蒸気圧を示すグラフである。

【符号の説明】

10 GaAs基板

11, 13 クラッド層

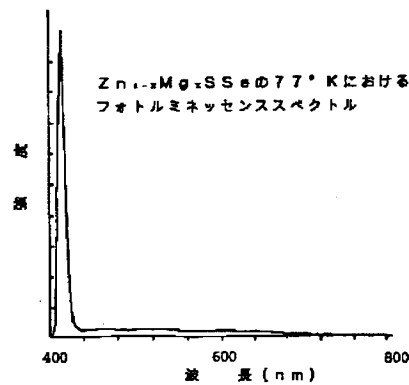
12 活性層

14 キャップ層

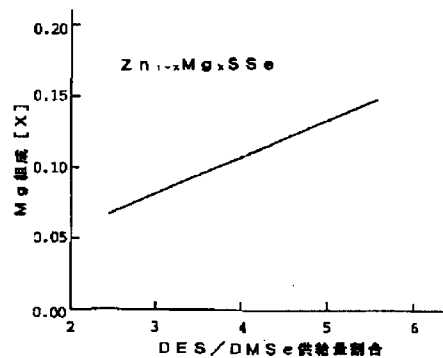
15, 16 電極

20, 21, 30, 31 光ガイド層

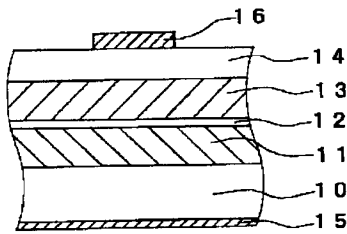
【図2】



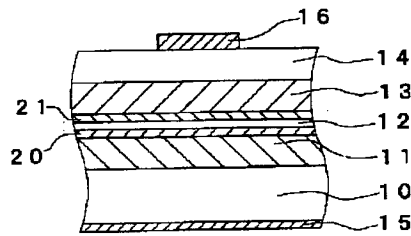
【図4】



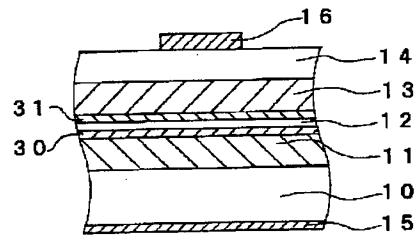
【図5】



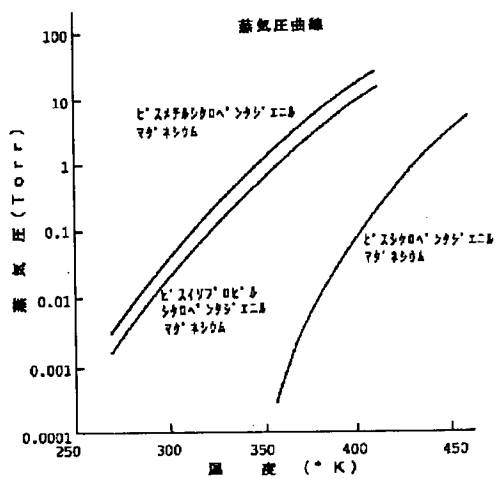
【図6】



【図7】



【図8】



【手続補正書】

【提出日】平成6年11月15日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】Ⅲ-Ⅵ族化合物半導体層の成長温度を480°C一定とし、H₂キャリアガスを1.3リット

ル/分一定とした。更に、ジメチルジンク (DMZn)、ジメチルセレン (DMSe) 及びジエチルサルファイド (DES) の各原料ガス供給量を、以下の一定の値とした。

DMZn : 1.1×10⁻⁵モル/分DMSe : 3.3×10⁻⁵モル/分DES : 8.8×10⁻⁵モル/分